

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-066292

(43)Date of publication of application : 13.03.1989

---

(51)Int.Cl.

C10G 45/54  
B01J 29/10

---

(21)Application number : 63-199062

(71)Applicant : SHELL INTERNATL RES  
MAATSCHAPPIJ BV

(22)Date of filing : 11.08.1988

(72)Inventor : MINDERHOUD JOHANNES  
KORNELIS  
LUCIEN JACQUES

---

(30)Priority

Priority number : 87 8711591    Priority date : 14.08.1987    Priority country : FR

---

## (54) PROCESS OF HYDROGENATION OF HYDROCARBON OILS

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide hydrocarbon oils whose characteristics such as smoke point, cetane value are improved by recovering the specific fractions resulting from the highly efficient hydrogenation through contact between hydrocarbon oil and hydrogen by using a catalyst containing specific noble metal on a carrier comprising Y-type zeolite.

CONSTITUTION: By using a catalyst comprising one or more Group VIII noble metal(s) on a support comprising the reformed Y-type zeolite having the unit cell size of 24, 20-24, and 30 Å; and a SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio of at least 25 under conditions causing substantial hydrogenation, hydrocarbon oil having a boiling point range between 130 and 520° C is contacted with hydrogen; then the hydrogenated hydrocarbon oil is obtained by recovering the product, having the boiling point range between the feedstock 90% weight boiling point and the feedstock final boiling point and, based on the weight, containing more than one fraction comprising at least 50% of the components existing in the boiling point range between the feedstock 90% weight boiling point and feedstock final boiling point.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

5/8

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-66292

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月13日

C 10 G 45/54  
B 01 J 29/10

8519-4H  
Z-6750-4G

審査請求 未請求 請求項の数 18 (全8頁)

⑮ 発明の名称 炭化水素油の水素添加方法

⑯ 特 願 昭63-199062

⑰ 出 願 昭63(1988)8月11日

優先権主張 ⑱ 1987年8月14日 ⑲ フランス(FR) ⑳ 8711591

㉒ 発 明 者 ヨハネス・コルネリ オランダ国 1031 シー・エム アムステルダム、バトホ  
ス・ミンデルハウト イスウエヒ 3

㉒ 発 明 者 ジャック・ルシエン フランス国グロン・クーロン、サントル・デ・ルシエルシ  
ユ・デ・グロン・クーロン (番地なし)

㉓ 出 願 人 シェル・インターナシ オランダ国 2596 エイチ・アール、ハーグ、カレル・ウ  
ヨネイル・リサーチ・ アン・ピラントラン 30  
マーチャツビイ・ベ  
ー・ウイ

㉔ 代 理 人 弁理士 川原田 一穂

明 細 書

1. 発明の名称 炭化水素油の水素添加方法

2. 特許請求の範囲

(1) 24.20~24.30 Å の単位格子寸法と少なくとも2.5のSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比を有する改質されたY-型ゼオライトからなる支持体上に1種または2種以上の第Ⅷ族貴金属を含む触媒を使用し、実質的な水素添加を引き起こす条件の下に、水素添加できる成分を含み、かつ130~520℃の範囲の沸点を有する炭化水素油を水素と接触させ、ついで張込油の90重量%沸点と張込油の終留点との間の沸点範囲を有し、かつ重量を基にして、張込油の90重量%沸点と張込油の終留点との間の沸点範囲内に存在する成分の少なくとも50%を含む少なくとも1種の留分を含有する生成物を回収することによつて、炭化水素油を水素添加する方法。

(2) 24.22~24.28 Å の単位格子寸法を有する改質されたY-ゼオライトを基とした触媒を使用する、特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

(3) 3.5を超えるSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比を有する改質されたY-ゼオライトを基とした触媒を使用する、特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載の方法。

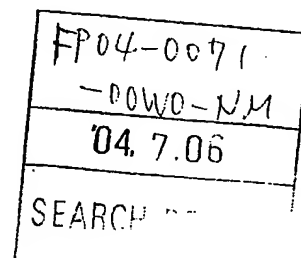
(4) 3.5~6.0のSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比を有する改質されたY-ゼオライトを基とした触媒を使用する、特許請求の範囲第(3)項記載の方法。

(5) Y-型ゼオライトを脱アルミナ化することによつて得られた触媒支持体を使用する、特許請求の範囲第(1)項~第(4)項のいずれか一つに記載された方法。

(6) 貴金属として白金および/またはパラジウムを含む触媒を使用する、特許請求の範囲第(1)項~第(5)項のいずれか一つに記載された方法。

(7) ゼオライト基体上で0.05~3重量%の貴金属を使用する、特許請求の範囲第(6)項記載の方法。

(8) 0.25~0.75のモル比で白金およびパラジウムを使用する、特許請求の範囲第(7)項記載の方法。



(9) 予備処理を施してある張込油を使用する、特許請求の範囲第(1)項～第(8)項のいずれか一つに記載された方法。

(10) 予備処理が、無定形担体上に担持させた第VI族および／または第VIII族の金属化合物を使用する水素処理からなる、特許請求の範囲第(9)項記載の方法。

(11) 張込油の硫黄含有量および窒素含有量をそれぞれ1000ppm未満および50ppm未満まで減少させるような方法で水素処理を遂行する、特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

(12) 水素添加を150～350℃の温度で遂行する、特許請求の範囲第(1)項～第(11)項のいずれか一つに記載された方法。

(13) 水素添加を200～325℃、特に225～300℃の温度で遂行する、特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

(14) 水素添加できる成分全体の量のうちの少なくとも70%を水素添加する、特許請求の範囲第(1)項～第(13)項のいずれか一つに記載された方法。

様々な炭化水素油のために定められた個々の仕様に従わせる前に、それらの炭化水素油の品質を高めておくことは周知である。通常、様々な(水素化)方法によつて得られた炭化水素油は、出発原料中に存在しているか、あるいは所望の製品を導く／または2以上の処理段階中に導入された望ましくない成分を除去するために、その品質を高める必要がある。

炭化水素油の加工に屢々適用される一つの品質改善プロセスは、屢々ハイドロフィニッシングといわれる水素添加からなる。オレフィン系化合物のような不飽和成分および特に芳香族化合物をそれらに対応する飽和化合物に転化することによつて、これらの不飽和成分を実質的に除去できる周知の水素添加触媒は、シリカ-アルミナ上に担持させた白金のような、無定形担体上に担持させた貴金属触媒からなる。このような触媒は水素添加活性については極めて優れた性能を示すけれども、それらの触媒は、処理しようとする張込油中に存在する硫黄化合物および／または窒素化合物に対

し水素添加できる成分全体の量のうちの少なくとも80%、特に90%以上を水素添加する、特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

(15) 20～250パール、好ましくは20～200パール、そして特に30～100パールの水素分圧において水素添加を遂行する、特許請求の範囲第(1)項～第(14)項のいずれか一つに記載された方法。

(16) 灯油からなる張込油を水素添加する、特許請求の範囲第(1)項～第(15)項のいずれか一つに記載された方法。

(17) サイクルオイルまたは水素分解によつて得られた生成物を水素添加する、特許請求の範囲第(1)項～第(16)項のいずれか一つに記載された方法。

### 3.発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は炭化水素油の水素添加方法およびこのように水素添加された炭化水素油に関するものである。

#### 〔発明の背景〕

してかなり感応する。商業的な運転においては、受け入れることができる触媒寿命期間を許すのに十分低い硫黄および窒素含有量を有する水素処理済みの張込油を使用するのが好ましい。

好ましくはアルミナ担体を使用した、特定のモル比の白金とパラジウムの両方を含む水素添加触媒を使用することは米国特許第3,943,053号明細書から知られている。上記特許明細書の中では、シリカ-アルミナ担体の使用が別個の、かつ望ましくない反応を容易に導き、それによつて目的とする生成物の収率をかなり低下させることが強調されている。白金とパラジウムの両方を使用する利益は、硫黄および窒素に対する抵抗性が向上するところにある。同じ酸性溶液中において担体を白金塩とパラジウム塩の両方で同時に含浸させる方法を使用することも必要と思われる。これらの金属塩のいずれかを後から含浸させると、好適な触媒を生じないことが報告されている。

或種の貴金属含有ゼオライト材料を使用すると、特に芳香族不飽和を含む張込油の極めて満足の

素添加を達成できることが、ここに発見された。ゼオライト材料を適当に選択し、かつ貴金属として白金、そして特に白金およびパラジウムを使用することによつて、運転条件の下で実質的な水添分解の悪影響を受けずに極めて高い水素添加収率を得ることができる。

〔発明の構成および発明の具体的な説明〕

したがつて本発明は、 $24.20 \sim 24.30 \text{ \AA}$ の単位格子 (unit cell) 寸法と少なくとも25の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比を有する改質されたY-型ゼオライトからなる支持体上に1種または2種以上の第Ⅷ族貴金属を含む触媒を使用して実質的な水素添加を引き起こす条件の下に、水素添加できる成分を含み、かつ $130 \sim 275^\circ\text{C}$ の範囲の沸点を有する炭化水素油を水素と接触させ、ついで張込油 (feedstock) の90重量%沸点と張込油の終留点との間の沸点範囲を有し、かつ重量を基にして、張込油の90重量%沸点と張込油の終留点との間の沸点範囲内に存在する成分の少なくとも50%を含む少なくとも1種の留分を含有する生

理しようとする張込油の重質部分中の炭素原子数を実質的に減少させずに極めて優れた水素添加方法を遂行できることは極めて驚くべきことである。

本発明方法は、好適には、張込油として灯油および/またはサイクルオイルを使用して遂行される。好都合に適用できる灯油は $130 \sim 275^\circ\text{C}$ の沸点範囲を有する直留灯油並びに水素処理された灯油からなる。本発明方法は、通常、接触分解操作から得られる。所謂サイクルオイルの水素添加に特に適している。本発明方法を使用して、軽質サイクルオイル、中質サイクルオイル並びに重質サイクルオイル、および種々のサイクルオイルの混合物を好都合に処理することができる。本発明方法を使用して、水添分解操作から得られる生成物の流れを水素添加することもできる。好適には、様々な型の留出油ばかりでなくボトム生成物も本発明にしたがつて水素添加することができる。

特に本発明方法は軽質サイクルオイル、すなわち約 $370^\circ\text{C}$ の90重量%沸点を含む沸騰範囲分布を有する油の水素添加のために遂行することが

成物を回収することによつて、炭化水素油を水素添加する方法に関するものである。

高い  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  構造比を有するゼオライト材料が活性の水添分解触媒であることが知られていることに留意しなければならない。この点に関しては欧州特許出願公告明細書第98040号 (EP-B-98040) が参照され、この明細書の中には活性金属成分として、典型的にはNi, W、希土類金属およびMgを含む或種の孔径の大きいゼオライト (Y, ZSM-20 およびベータ) の高珪質形を基にした水添分解触媒が記載されている。上記特許明細書中には、硫黄と窒素を除去し、かつ芳香族炭化水素を飽和してナフテンにする予備的な水素処理段階が通常、(水添分解) 触媒の性能を改善することが述べられている。また、水添分解触媒として、ZSM-20上に担持させた第Ⅷ族金属を使用することは米国特許第4,377,468号明細書に記載されている。

かなり高い  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比を有する結晶質アルミノシリケートを基とする触媒によつて、処

理できる。様々な型のサイクルオイルの混合物も張込油として使用することができ、また水素処理されたサイクルオイルも張込油として使用できる。

本発明方法は改善された特性を有する材料の製造を許すことが発見され、灯油を水素添加したときには煙点はかなり改善され、そしてサイクルオイルを処理したときにはセタン価はかなり向上する。

本発明方法において使用すべき水素添加触媒は多くの条件を満たさなければならない。特に、それらの触媒は $24.20 \sim 24.30 \text{ \AA}$ 、とりわけ $24.22 \sim 24.28 \text{ \AA}$ の単位格子寸法を有する或種の改質されたY-型ゼオライトを基材としていなければならない。単位格子寸法に関する必要条件のほか、改質されたY-型材料はまた少なくとも25、特に35以上、そして好ましくは35~60の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比も具えていなければならないことに注目すべきである。

どのような特定の理論にも結び付かないことを望まずに、かなり低い単位格子寸法と高い  $\text{SiO}_2/$

$\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比との組合せを適用することによつて明らかに水素添加方法は、もしあるとしても実質的な水添分解を起こさずに最も有力なプロセスらしいことに気がつく。本発明方法を操作するとき水添分解が実質的に起つていないことを示す基準は、張込油および生成物の TBP/GLC パターンの高沸点部 (higher end) を分析することによつて見出すことができる。張込油の 90 重量% 沸点と張込油の終留点との間の沸点範囲を有する、回収された生成物の留分がまた、重量を基にして、張込油の沸点範囲内にもともと存在する材料の少なくとも 50% を 90 重量% 沸点と終留点との間で含むとき、その張込油は本発明によつて処理されている。

それゆえ、生成物全体の芳香族炭化水素含有量の通例的分析結果 (例えば紫外線 - 測定結果) と合わせた、張込油の最終留出分 / 0 重量% の重量を基にした組成は、関係する触媒の水素添加活性と選択性の適切な尺度であると考えられる。最終留出分 / 0 重量% 中に存在する分子について起こ

る改質方法は、イオン交換法と、それにつづく、随意に水蒸気の存在下で遂行される / または 2 以上の煅焼段階からなる。普通は、既に部分的に改質されている Y-ゼオライトに所謂脱アルミナ化 (dealumination) 法を施して、系の中に存在するアルミナの量を低減させる。脱アルミナ化法は当該技術において広く記述されており、就中、酸抽出の使用、ハロゲン化珪素またはその他の適当な化学処理剤、キレートの使用、並びに高温における塩素または塩素含有ガスの使用を含んでいる。1 回または 2 回以上の酸 - 浸出法を施した材料を使用して満足な結果が得られるが、その他の方法も同様に使用できる。

触媒材料の所望の水素添加活性を得ると同時に生成物の収率と特性に悪影響を与える水添分解活性を実質的に排除するためには、特定の単位格子寸法範囲ばかりでなくシリカ - アルミナモル比も重要であることがわかつたので、単位格子寸法とシリカ / アルミナモル比の両方が前述の特定した範囲内に入っていないとなければならないことに留意す

る水素添加が、いつも決まつて、張込油の 90 重量% 沸点よりも低い温度で沸騰する成分を導くことが判明した。これは、その成分のうちの 50% までが、張込油の 90 重量% 沸点と張込油の終留点との範囲内でもはや沸騰しないことを十分説明しているものと言える。実際、上に引用した成分の 30% までが水素添加される。前記留分の重量組成のより大きな減少は水素添加よりもむしろ水添分解によつて起こる。重量を基にして、張込油の 90 重量% 沸点と張込油の終留点との間の沸点範囲を有する張込油の留分の少なくとも 80 重量% が保存されるような方法で本発明方法を遂行するのが好ましい。

本発明方法において使用される触媒を製造するための出発材料として使用できるゼオライト材料は、必要な  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比とともに必要な単位格子寸法を有する基礎材料を製造するための、当該技術において公知の方法を使用することによつて改質できる超安定 Y および極超安定 Y のような、入手し易い Y-型ゼオライトからなる。好適

べきである。

本発明方法において使用される第 VIII 族金属はルテチウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金からなる。白金および白金とパラジウムとの組合せによつて極めて満足な結果が得られた。白金とパラジウムの両方を含む触媒は比較的低い水素添加温度を許すので、このような触媒の使用が好ましい。貴金属は、好適には、ゼオライト基材を基にして 0.05 ~ 3 重量% の量で適用される。好ましくはゼオライト材料を基にして 0.2 ~ 2 重量% の範囲の量が使用される。2 種の貴金属を適用するときには、この 2 種の金属の量は一般にゼオライト材料を基にして 0.5 ~ 3 重量% である。貴金属として白金とパラジウムを使用するときには、通常 0.25 ~ 0.75 の白金 / パラジウムモル比が適用される。

本発明方法において使用される触媒は、好適には、随意に結合剤とともに所望量の貴金属を含浸法またはイオン交換法によつて適切なゼオライト中に組み入れ、ついで乾燥、煅焼および、好適に

は水素含有ガスで還元処理して、所望の状態の貴金属を生成させることによつて、調製される。好適な方法は、適当なゼオライト／結合剤材料をパラジウム(Ⅱ)ハロゲン化物、好ましくは塩化パラジウム(Ⅱ)または硝酸パラジウムまたは適当なアンミン錯体で含浸することからなる。使用すべき好適な白金化合物は、ヘキサハロ白金酸、特に、随意に塩化水素酸が存在しているヘキサクロロ白金酸、白金アンミン水酸化物および適当な白金アンミン錯体からなる。

通常は、結合剤材料としてアルミナおよびシリカを使用することができ、アルミナの使用が好ましい。

処理しようとする張込油の硫黄含有量および窒素含有量に応じて、張込油に1つまたは2つ以上の予備処理を施してその硫黄含有量および窒素含有量を減らすのが有利であり得る。本方法において使用される触媒は前に参照した触媒よりも、硫黄および窒素に対して遙かに大きな抵抗性を示すけれども、かなり限定された量の硫黄および窒素

を含む張込油を使用して最良の結果が得られることは明らかである。重量で100万部当り1000部(1000ppmw)までの硫黄と50ppmwまでの窒素を含む張込油は適当に処理できることがわかつた。予備処理された張込油中に存在する硫黄と窒素はいずれも微かな濃度で存在しているので、それらは水素添加条件下で実質的に転化され、そして主要なプロセスは張込油中に残留する芳香族化合物の水素添加であることが認められる。

本発明方法に適用できる予備処理は普通水素処理からなり、水素処理法は当該技術において周知である。通常、アルミナまたはシリカ-アルミナのような無定形担体上に担持させた第Ⅵ族および／または第Ⅷ族金属化合物を好適に適用することができる。このような金属の例はニッケル、コバルトおよびモリブデンからなり、触媒は好ましくは硫化された形にある。200~375℃の温度を好適に適用することができ、圧力は適用される触媒の型によつて通常40~100バールに変化する。

本発明の水素添加方法は普通150~350℃、特に200~325℃、そして好ましくは225~300℃の温度において遂行される。適用される温度は水素添加しようとする張込油の性質によつて左右されることに留意しなければならない。一般に、張込油中の水素添加可能な成分、すなわち水素添加しようとする成分全量の少なくとも70%の実質的な水素添加を許す温度が選ばれる。水素添加可能な成分の水素添加によつて少なくとも80%の転化を許す条件下で本方法を遂行するのが好ましく、その転化量は90%を越すのが特に好ましい。温度と圧力を適当に選ぶことによつて、同時に実質的な水素分解を引き起こすことなく、水素添加可能な成分の95%以上を水素添加することができる。かなり高い水素分圧においてもとにかく水素分解副反応を低減するかなり低い温度で水素添加を遂行するのが好ましい。適用される水素分圧は、好適には20~250バール、好ましくは20~200バール、特に30~100バール、そして最も好ましくは40~90バール

に変化する。0.05~5kg/L/h、好ましくは0.1~2kg/L/hの空間速度を適用することができる。好適には200~2000、好ましくは400~1500の水素／張込油比(NL/kg)を適用することができる。

本発明方法はあらゆる適当な装置において遂行することができ、1つまたは2つ以上の静止した触媒床の上を張込油が通過する固定床の反応器系が好ましい。反応器の流出物は分離帯域に入り、ここで水素に富むガスが分離され、そして好適には、必要な場合のメイクアップ水素とともに反応帯域に再循環される。

水素源としては純粋な水素または水素含有混合物、例えば接触改質プロセスにおいて生成するガスを使用することができる。

#### 〔実施例〕

ついで、本発明を以下の実施例によつて説明する。

#### 実施例1

##### a) 触媒の調製

24.35Åの単位格子寸法を有し、かつ23重量%のアルミナを含む( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比5.7)、商業的に入手できる超安定Y-ゼオライトに、90℃における1.6N HCl溶液の処理を2時間の間施した。材料を洗浄してから乾燥した後、24.25Åの単位格子寸法を有し、かつ3.47重量%のアルミナを含む( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比4.7)材料が得られた。このように処理した材料に $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  および $\text{PdCl}_4$ を含む溶液を含浸させて、400℃において水素で還元した後、ゼオライト上に0.3重量%のPt分と0.5重量%のPd分を含む触媒を造り上げた。

#### b) 水素添加の実験

実施例1a)にしたがつて調製した触媒を、粉碎したペレットの形で試験した。70ppmwの硫黄と1.5ppmwの窒素を含む、水素処理済みの軽質サイクルオイルを使用して水素添加の実験を遂行した。そのサイクルオイルの90重量%沸点は33/℃(すなわち33/℃よりも高い温度で沸騰する材料を10重量%含む)であつた。張込油

#### 実施例2

別の点では同じ条件下でY-ゼオライトを2.0N HCl溶液で処理し、それによつて24.25Åの単位格子寸法を有し、かつ2.93重量%のアルミナを含む( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比5.6)材料を製造することによつて得られた触媒を使用して、実施例1で述べた実験を繰り返した。金属は実施例1に類似した方法で混入させた。280℃において水素添加した後、33/℃を超える温度で沸騰する材料の生成物中における量は8重量%であり、その生成物中の全芳香族炭化水素含有量は0.5重量%であつた。300℃において実験を繰り返したとき、生成物中の33/℃を超える温度で沸騰する成分の量は0.4重量%であつた。

#### 実施例3

50バールの水素分圧を使用した点だけを変えて、実施例2で述べた実験を繰り返した。270℃において水素添加した後、生成物中の33/℃を超えて沸騰する成分の量は7重量%であり、芳香族炭化水素の合計含有量は1.2重量%であつた。

の芳香族炭化水素合計含有量は2.9重量%であつた。100バールの水素分圧、2kg/L/hの空間速度および1000NL/kgの水素/張込油モル比において試験を遂行した。張込油の水素添加パターンを確立させるために様々な温度で試験を遂行した。

#### c) 結果

280℃の最終水素添加温度においては、生成物の組成は、その生成物の7重量%が33/℃を超す沸点を有するような組成であつた。生成物の全芳香族炭化水素含有量は0.8重量%であり、すなわち初めに存在していた芳香族成分が殆ど完全に水素添加されていたことがわかつた。

かなり低い温度(約210℃)で上記プロセスを操作したときには、生成物の8重量%が33/℃を超える沸点を有すると同時に2重量%以下の芳香族炭化水素分が残っていることがわかり、これもやはり、水素添加によつて33/℃以下で沸騰する成分を生成するとともに殆ど完全な水素添加が起つたことを示している。

#### 実施例4

水素添加の作用を有する金属として白金のみを0.8重量%の量で含む触媒を使用して、実施例1で述べた実験を繰り返した。

水素添加しようとする張込油は北海原油を常圧蒸留することによつて得られた灯油であつた。張込油の全芳香族炭化水素含有量は17.2重量%であり、それはまた310ppmwの硫黄と3ppmwの窒素を含んでいた。その張込油の90重量%沸点は236℃であつた(すなわち、236℃を超える温度で沸騰する材料を10重量%含んでいた)。この実験では水素/張込油比が400であつた点を除き、その水素添加条件は実施例1で述べたものと同様であつた。

300℃の水素添加温度においては、生成物の組成は、その生成物の7重量%が236℃を超える沸点を有するような組成であつた。生成物の全芳香族含有量は1.0重量%であつた。

#### 実施例5

この実施例では90℃において2時間の間1.8

N HCl で出発材料を処理した点を除き、実施例 / で述べた実験を繰り返した。上記材料を洗浄してから乾燥した後に、 $24.24 \text{ \AA}$  の単位格子寸法と  $3.22$  重量% のアルミナを含む ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比  $5/1$ ) 材料が得られた。

水素添加しようとする張込油は  $25 \text{ ppmw}$  の硫黄と  $11 \text{ ppmw}$  の窒素を含む水素処理済みの軽質サイクルオイルであり、その  $90$  重量% 沸点は  $349^\circ\text{C}$  であった (すなわち  $349^\circ\text{C}$  を超えて沸騰する材料を  $10$  重量% 含んでいた)。この張込油の全芳香族炭化水素含有量は  $61.6$  重量% であった。

$30$  パールの水素分圧、 $2 \text{ kg/L/h}$  の空間速度および  $1000 \text{ NL/kg}$  の水素/張込油比で試験を遂行した。 $300^\circ\text{C}$  の水素添加温度においては、生成物の組成は、その生成物の  $6$  重量% が  $349^\circ\text{C}$  を超す沸点を有するような組成であり、生成物の全芳香族炭化水素含有量は  $8.5$  重量% であることがわかった。極めて穏やかな水素添加条件の下で初めの芳香族炭化水素含有量の  $86\%$  以上を水素

添加できることは注目に値する。

#### 比較例

$24.56 \text{ \AA}$  の単位格子寸法を有し、かつ  $23$  重量% のアルミナを含む ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比  $5.7$ )、商業的に入手できる  $\text{NH}_4^+$  形の超安定 Y-ゼオライトに  $3$  時間の間  $800^\circ\text{C}$  の水蒸気処理を施して、 $24.28 \text{ \AA}$  の単位格子寸法を有し、かつ  $22.6$  重量% のアルミナを含む ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比  $5.8$ ) 材料を製造した。実施例 / で述べたのと同じ量の白金とパラジウムをゼオライト中に組み入れた。実施例 / で述べた張込油を使用して、水素添加の実験を  $100$  パールにおいて遂行した。 $280^\circ\text{C}$  において水素添加した後、生成物の組成は、その生成物の僅か  $2.5$  重量% が  $331^\circ\text{C}$  を超す沸点を有するような組成であり、その全芳香族炭化水素含有量はかなり許容できた ( $1.6$  重量%)。 $300^\circ\text{C}$  において水素添加した後では  $331^\circ\text{C}$  を超えて沸騰する成分は見当らなかつたが、その生成物はなお約  $1$  重量% の芳香族成分を含んでいた。

#### 実施例 6

##### a) 触媒の調製

$24.35 \text{ \AA}$  の単位格子寸法を有し、かつ  $23$  重量% のアルミナを含む ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比  $5.7$ )、商業的に入手できる超安定 Y-ゼオライトに、 $2.0 \text{ N HCl}$  溶液による処理を  $90^\circ\text{C}$  において  $2$  時間の間施した。洗浄および乾燥の後に、 $24.25 \text{ \AA}$  の単位格子寸法を有し、かつ  $48$  の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比を有する材料が得られた。この材料をアルミナと混合してから押出成形して、 $20$  重量% のアルミナを含む押出成形体を形成させた。得られた押出成形体を  $120^\circ\text{C}$  において  $12$  時間乾燥してから、 $550^\circ\text{C}$  において  $3$  時間の間煅焼した。

このように処理した押出成形体を  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  の溶液および  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$  の溶液で含浸して、 $400^\circ\text{C}$  における水素の還元の後、ゼオライト上に  $0.3$  重量% の Pt と  $0.5$  重量% の Pd を含む材料を形成させた。水素処理の前に、上記の含浸された押出成形体を乾燥 ( $60^\circ\text{C}$  において  $12$  時間) し、そして煅焼 ( $300^\circ\text{C}$  において  $2$  時間) した。

##### b) 水素添加の実験

実施例 6 a で述べたようにして調製した押出成形体を、 $88 \text{ ppmw}$  の硫黄と  $2.5 \text{ ppmw}$  の窒素を含む水素処理済みの軽質サイクルオイルを使用して試験した。そのサイクルオイルの  $90$  重量% 沸点は  $339^\circ\text{C}$  であり (すなわち  $339^\circ\text{C}$  を超す温度で沸騰する成分を  $10$  重量% 含む)、その全芳香族炭化水素含有量は  $41.4$  重量% であった。試験は  $50$  パールの水素分圧、 $2 \text{ kg/L/h}$  の空間速度および  $1000 \text{ NL/kg}$  の水素/張込油比において遂行した。

##### c) 結果

$270^\circ\text{C}$  において水素添加した後、生成物中の  $339^\circ\text{C}$  を超えて沸騰する成分の量は  $6.5$  重量% であり、生成物の全芳香族炭化水素含有量は  $6.8$  重量% であった。

#### 実施例 7

中東産原油の常圧蒸留残渣を水素分解して得られた残渣留分 (水素分解装置の塔底留分としても知られている) を使用して、実施例 5 に記載した

押出成形体を試験した。水素添加しようとする張込油は32 ppmの硫黄を含んでいた。水素添加しようとする張込油のモノ芳香族炭化水素含有量は張込油100gにつき6.09ミリモルであり、その張込油のポリ芳香族炭化水素含有量は張込油100gにつき1.75ミリモルであつた。

試験は150バールの水素分圧、0.5 kg/L/hの空間速度および700 NL/kgの水素／張込油比において遂行した。水素添加実験は225℃において遂行され、そして張込油中に初めに存在するモノ芳香族炭化水素の83%以上および張込油中に最初から存在するポリ芳香族炭化水素の98重量%以上が除去される結果を導いた。温度に関するこれらのかなり穏やかな条件の下では、張込量を基に計算した98%以上の液体生成物を保存することができ、これは目立つほどの量の水素分解が起こらなかつたことを意味している。

代理人の氏名 川原田 一 穂